
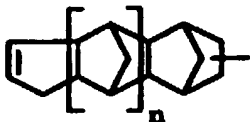


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 167/06, C08G 63/553</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/25387</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juli 1997 (17.07.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05861</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. December 1996 (30.12.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 00 152.8 4. Januar 1996 (04.01.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). LOERZER, Thomas [DE/DE]; Am Schlössel 14, D-76829 Landau (DE).</p> <p>(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardhle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: LOW-EMISSION BINDERS FOR COATINGS</p> <p>(54) Bezeichnung: EMISSIONSARME BINDEMITELE FÜR ÜBERZÜGE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns the use of monomer-free saturated and unsaturated polyester resins or mixtures of saturated and unsaturated polyester resins containing structural units of general formula (I) and/or (II), in which n = 1-10, as low-emission binders for coatings.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft die Verwendung von monomerenfreien, gesättigten und ungesättigten Polyesterharzen oder Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Polyesterharzen, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) (n = 1-10) aufweisen, als emissionsarme Bindemittel für Überzüge.</p>		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(II)</p> </div> </div>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LT	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

Emissionsarme Bindemittel für Überzüge

10

Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Polyesterharze als löse-
mittel- und monomerenfreie Bindemittel für Überzüge. Sie sind geeignet zur
15 Herstellung von pigmentierten und unpigmentierten Lacken und sonstigen
Beschichtungen für Metalle und Nichtmetalle. Ihre Härtung, d.h. der Über-
gang vom flüssigen in den festen Gebrauchszustand, erfolgt nach einem
Mechanismus, der emissionsfrei ist.

20 Ungesättigte Polyesterharze mit Struktureinheiten des Dihydrodicyclopentadiens
(=DCPD) als Bestandteil üblicher UP-Harz-Systeme, d.h. gelöst in monome-
ren Reaktivverdünnern, in der Regel gelöst in Styrol, sind Gegenstand zahl-
reicher Veröffentlichungen. Flüssig, gegebenenfalls nach Erwärmung ver-
arbeitbare und bei Verarbeitungstemperatur lagerstabile Massen, deren Visko-
25 sität über die erfindungsgemäßen "DCPD-polyfunktionellen Verbindungen"
eingestellt wird, ohne übliche acrylisch oder vinylisch ungesättigte Monomer-
reaktivverdünner, sind jedoch bisher nicht bekannt.

In der DE-A-27 08 846 wird auf die Möglichkeit der Verringerung von Sty-
30 rol in üblichen UP-Harz-Systemen durch die Mitverwendung spezieller
DCPD-haltiger Polyester hingewiesen.

Die DE-A-31 07 450 betrifft ungesättigte Polyester mit Oligomeren des
Cyclopentadiens als Endgruppen, die als Lösungen in ethylenisch ungesättig-

ten Monomeren zur Herstellung von Formkörpern und Überzügen Verwendung finden können.

In der EP-A- 0 684 284 werden synergistische Mischungen aus ungesättigten
5 Polyetheresterharzen und Dicyclopentadienpolyesterharzen beschrieben, die in Styrol gelöst und in Gegenwart von peroxidischen Katalysatoren gehärtet werden.

Die EP-A-0 101 585 bezieht sich auf ungesättigte Polyesterharze, die durch
10 Addition von Cyclopentadien an die Doppelbindung des Polyesters modifiziert und dann in Vinylmonomeren aufgelöst werden. Bei Raumtemperatur oder nach Erwärmen flüssig verarbeitbare Stoffe unter Mitverwendung der erfindungsgemäßen "DCPD-polyfunktionellen Verbindungen", ohne Mitverwendung acrylisch oder vinylisch ungesättigter monomerer Reaktivverdünner, als
15 emissionsarme Bindemittel, für eine kombinierte Härtung durch UV-Licht und Wärme, werden jedoch in keiner dieser Druckschriften offenbart.

Zur Herstellung emissionsarmer Beschichtungsmittel für Metalle und andere Substrate sind Pulverlacke, wäßrige Lacksysteme und flüssige, (UV-)strahlen-
20 härtbare Lacke bekannt. Nachteile, u.a. bei wäßrigen Systemen, sind die Notwendigkeit, das Wasser zu verdampfen und der Einfluß des Wassers auf die Substrate. Ein bekanntes Problem bei Pulverlacken ist die Diskrepanz zwischen der Forderung nach guter Lagerstabilität der Pulver (Blockfestigkeit) und gutem Verlauf beim Aufschmelzen. Flüssige (UV-)strahlenhärtbare
25 Lacke sind Systeme, bei denen die gesamte Lackmasse in der Lackierung verbleibt (100%-Systeme), sie haben guten Verlauf und gute Eigenschaften der Lackierungen. Nachteile sind die Oberflächeninhibierung der Vernetzungsreaktion durch Luftsauerstoff und der hohe Härtungsschrumpf, der in der Regel eine schlechte Haftung bewirkt. Weitere Nachteile bekannter UV-
30 Systeme betreffen das häufig gesundheitsschädliche Potential der mitver-

wendeten, olefinisch ungesättigten organischen Verbindungen (Reaktivverdünner), wie Styrol, Vinyltoluol, Allylphthalat und der monomeren oder oligomeren Acryl- oder Vinylester, sowohl bei der Verarbeitung als auch bei den fertigen Beschichtungen, in denen Restmonomere verbleiben.

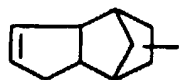
5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die oben angeführten Nachteile zu vermeiden.

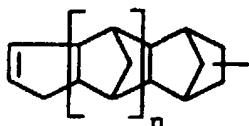
Die vorliegende Erfindung löst diese Probleme dadurch, daß sie bei Raum-
10 temperatur oder nach mäßigem Erwärmen ohne Lösemittelzugabe flüssig verarbeitbare, gesättigte oder auch ungesättigte Polyester verwendet, die Struktureinheiten laut Formeln (I) und/oder (II) aufweisen und den weiter unten definierten Bedingungen bezüglich der Schmelz- und Viskositätsbereiche entsprechen. Diese Bereiche sind erfindungsgemäß überraschenderweise durch
15 die Mitverwendung der "Poly-DCPD-Verbindungen", ohne Mitverwendung von vinylisch ungesättigten, monomeren Reaktivverdünnern, einstellbar.

Die Härbarkeit von gesättigten Polyestern mit Struktureinheiten der Formeln (I) und (II) mit radikalliefernden Stoffen thermisch oder mit Strahlen,
20 bevorzugt UV-Strahlen, oder besonders bevorzugt mit einer kombinierten Härtung mit Strahlen und Wärme war bisher nicht bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von monomerenfreien, gesättigten und ungesättigten Polyesterharzen oder Mischungen aus
25 gesättigten und ungesättigten Polyesterharzen, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) aufweisen,



(I)

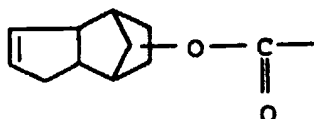


(II)

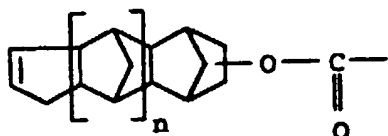
n = 1 bis 10

als emissionsarme Bindemittel für Überzüge.

Die Struktureinheiten der Formeln (I) und/oder (II) können in Form von
 10 Estern des Dihydrodicyclopentadienols mit monomeren oder polymeren
 Carbonsäuren enthaltend Gruppierungen der Formel (III) und/oder in Form
 von Estern des Oligodihydrodicyclopentadienols mit monomeren oder polyme-
 ren Carbonsäuren enthaltend Gruppierungen der Formel (IV)



(III)



(IV)

n = 1 bis 10

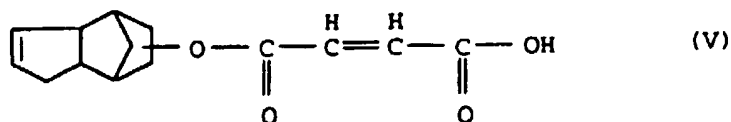
25 eingebaut sein.

Die Bindemittel können monomerenfreie, ungesättigte Polyesterharze sein, die
 Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) aufweisen, oder
 es können zusätzlich ungesättigte Polyester mit Struktureinheiten der Formeln

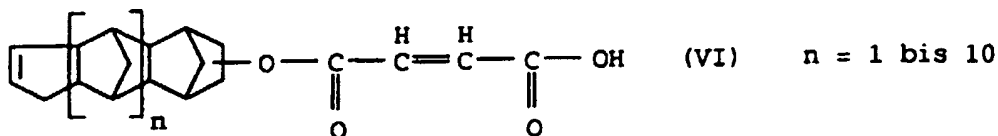
(I) und/oder (II) mitverwendet werden, wenn gesättigte Polyesterharze eingesetzt werden.

Die Struktureinheiten der Formeln (I) und/oder (II) können insbesondere
 5 durch Mitverwendung von Verbindungen der Formeln (V) und (VI), das sind die Dihydrodicyclopentadienolhalbester der Maleinsäure und Fumarsäure und die Halbester der Maleinsäure und Fumarsäure mit oligomerem Dihydrodicyclopentadienol,

10



15



20 eingeführt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester können unter Mitverwendung von Alkoholen und Polyolen, die ethoxyliert oder propoxyliert sind, unter Mitverwendung von ein- oder mehrwertigen Alkoholen vom Typ der
 25 Polyesterpolyole, wie z.B. Polycaprolacton, oder unter Mitverwendung von ein- oder mehrwertigen Alkoholen vom Typ der Polyetherpolyole, wie Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd und/oder Polytetrahydrofuran, aufgebaut worden sein.

Außerdem können beim Aufbau der Polyesterharze ethylenisch ungesättigte Bausteine mitverwendet werden, insbesondere Maleinsäure und Fumarsäure.

5 Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verwendung besteht darin, daß die Bindemittel chemisch gebundene Photoinitiatoren enthalten, die Xanthon-, Thioxanthon- und/oder Phenonstrukturen aufweisen, vorzugsweise solche, die als chemisch gebundenen Photoinitiator Hydroxybenzophenon oder Benzophenontetracarbonsäure in die Polyester einkondensiert enthalten.

10 Die Überzüge können durch Einbrennen bei Temperaturen zwischen 80 und 300°C gehärtet werden oder mit Peroxyden mit oder ohne reaktionsbeschleunigende Cointiatoren, wie Schwermetallsalzen und/oder C-C-labilen Verbindungen, bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur gehärtet werden, 15 gegebenenfalls bis zu einem teilgehärteten B-Zustand, um später voll ausgehärtet werden zu können.

Vorteilhaft ist auch, daß die Bindemittel mit aktinischer Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung gehärtet werden können, wobei die erforderlichen Photoinitiatoren 20 entweder chemisch gebunden im Bindemittel enthalten sind oder dem Bindemittel zugesetzt wurden oder sowohl chemisch gebundene als auch zugesetzte Photoinitiatoren verwendet werden können.

Ebenso kann die Härtung mit aktinischer Strahlung mit einer Härtung mit 25 Peroxyden oder C-C-labilen Stoffen oder mit einer rein thermischen Härtung kombiniert werden.

Eine besonders vorteilhafte Verwendung besteht auch darin, die Veresterungsprodukte der Formeln (V) und (VI) mit monofunktionellen Alkoholen 30 und/oder polyfunktionellen Alkoholen und/oder deren Alkoxylierungsprodukten

und/oder Polyetherpolyolen und/oder Polyesterpolyolen wie Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd, Polytetrahydrofuran und/oder Polycaprolacton einzusetzen.

Vorteilhaft ist auch, wenn die erfindungsgemäß verwendeten Bindemittel bei
5 Raumtemperatur flüssig sind oder Erweichungsbereiche nach DIN 53180 von unter 130°C, bevorzugt unter 90°C, besonders bevorzugt unter 40°C aufweisen, bei einer Viskosität von unter 100.000 mPas bei 100°C, bevorzugt unter 30.000 mPas bei 75°C, besonders bevorzugt unter 5.000 mPas bei 50°C und dabei mindestens 24 Stunden viskositätsstabil sind und bei einer
10 Temperatur, bei der sie eine Viskosität von maximal 10.000 mPas, bevorzugt maximal 2.000 mPas, aufweisen.

Eine weitere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verwendung besteht darin, daß die Bindemittel Veresterungsprodukte der Stoffe der Formeln (V) und
15 (VI) mit monofunktionellen imidgruppenhaltigen Alkoholen oder Säuren gemäß DE-A-15 70 273 und/oder polyfunktionellen imidgruppenhaltigen Alkoholen oder Säuren und/oder imidgruppenhaltige Hydroxysäuren gemäß DE-A-17 20 323 enthalten können.

20 Die Bindemittel können zur Erniedrigung der Viskosität bei der Applikation erwärmt oder, im Falle von Feststoffen, aufgeschmolzen werden.

Außerdem können die Bindemittel, gegebenenfalls in untergeordneten Mengen, zusätzlich bekannte ungesättigte Reaktivverdünner enthalten.

25

Die erfindungsgemäß verwendeten Bindemittel eignen sich vorteilhaft zur Herstellung von pigmentierten, unpigmentierten, gefärbten oder ungefärbten Lacken und Beschichtungen auf Metallen und Nichtmetallen unter Mitverwendung der allgemein bekannten Hilfsstoffe wie Haftvermittler, Katalysato-
30 ren, Glanz- und/oder Verlaufsverbesserer.

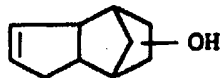
Die Beschichtungen sind lufttrocknend, thermisch und/oder mit Strahlen härter und zum Aufbau hochwertiger Beschichtungen geeignet. Die Aushärtung erfolgt in allen Fällen emissionsfrei.

- 5 Geeignete Bindemittel nach der vorliegenden Erfindung sind also spezielle gesättigte und ungesättigte Polyesterharze mit Struktureinheiten des Dihydrodicyclopentadiens, die ohne Mitverwendung von vinyllisch ungesättigten Monomeren sowohl unter energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht, als auch radikalisch bei Raumtemperatur, mit bekannten Kombinationen von
- 10 Peroxyden und Co-Initiatoren, wie Schwermetallsalzen, sowie thermisch, mit radikalliefernden Startern, wie Peroxyden, Azostartern oder C-C-labilen Verbindungen und auch rein thermisch härter sind. Auch eine beliebige Kombination der genannten Methoden kann zur Härtung verwendet werden. So können Beschichtungen zunächst mit UV-Licht an der Oberfläche gehärtet
- 15 und dann, mit Stoffen, die thermische Radikale bereitstellen, unter Erwärmung ausgehärtet werden. Weiter können sie mit einer der genannten Methoden teilweise gehärtet und dann später auch mit der gleichen oder einer anderen Methode ausgehärtet werden. Sie können auch vorteilhaft mit einer der genannten Methoden teilgehärtet werden, z.B. bis zur Stapelbarkeit,
- 20 und die Endgebrauchseigenschaften dann durch Nachhärtung mit der gleichen oder einer anderen Methode erreicht werden.

- Aus der Möglichkeit der lösemittelfreien Applikation und der emissionsfreien Vernetzung werden so Bindemittelsysteme zur Verfügung gestellt, die sowohl
- 25 bei der Applikation als auch bei der Härtung außergewöhnlich emissionsarm sind. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Bindemittel ist die Möglichkeit, sie unter energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht, sowie auch radikalisch bei Raumtemperatur, mit bekannten Kombinationen von Peroxyden und Co-Initiatoren, wie z.B. Schwermetallsalzen, sowie durch
- 30 Wärme mit thermisch radikalliefernden Startern wie Peroxyden, Azostartern

- oder C-C-labilen Verbindungen, sowie auch rein thermisch durch Einbrennen zu härten. Weiter sind die genannten Methoden zur Härtung auch in beliebigen Kombinationen verwendbar. Bevorzugt ist die kombinierte Härtung mit thermisch erzeugten Radikalen und durch UV-Licht erzeugten Radikalen.
- 5 Auch die Härtung zu einem B-Zustand, d.h. einem teilgehärteten Zustand, bei dem die Härtung unterbrochen ist und später wieder gestartet werden kann, ist möglich. Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung besteht darin, daß die Beschichtungen ohne Lösemittel oder flüchtige Reaktivverdünner appliziert werden, wobei die Stoffe entweder bei Raumtempera-
- 10 tur so flüssig sind, daß sie verarbeitet werden können oder durch Erwärmen verflüssigt werden, und in beiden Fällen, gegebenenfalls auch in Anwesenheit von Härtungskatalysatoren, eine gute Stabilität aufweisen, wodurch eine weitgehend emissionsfreie Verarbeitung und Vernetzung ermöglicht wird.
- 15 Sehr leicht zugänglich sind die Addukte von Maleinsäureanhydrid und Wasser an DCPD der Formeln (V) und (VI), die bei der erfindungsgemäßen Mitverwendung ungesättigter Polyester zum Aufbau der Bindemittel mit eingesetzt werden können.
- 20 Dihydrodicyclopentadienol der Formel (VII) ist kommerziell verfügbar und kann beim Aufbau der Polyester mitverwendet werden, wodurch ebenfalls die Strukturen laut Formeln (I) und (II) eingeführt und gesättigte Bindemittel mit erfindungsgemäßen Struktureinheiten erhalten werden.

25



(VII)

- Der Aufbau der erfindungsgemäßen Bindemittel erfolgt nach dem bekannten
- 30 Stand der Technik zur Herstellung von Polyestern, in der Regel durch

Polykondensation von mehrfach funktionellen Hydroxylverbindungen mit mehrfach funktionellen Säuren bzw. deren Anhydriden bei höheren Temperaturen. Weiter ist es oft vorteilhaft, von den Estern solcher Stoffe auszu-
gehen und die Polyester durch Umesterung bei höheren Temperaturen zu
5 erzeugen, weil solche Umesterungen in einigen Fällen leichter und schneller
ablaufen als die direkte Veresterung. Weiter können durch (Mit)-Verwendung
von mehrfach funktionellen Aminen auch Bindemittel mit Amidstrukturen
erhalten werden. Auch die Mitverwendung monofunktionaler Einsatzstoffe ist
möglich, z.B. um das Molekulargewicht zu regulieren. Die im folgenden
10 aufgeführten Einsatzstoffe sollen die Erfindung nicht auf diese einschränken,
sondern lediglich als Beispiel zur Verdeutlichung dienen.

Geeignete Einsatzstoffe sind Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, wie Adipin-
säure, Korksäure, Phthalsäureisomere, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylente-
15 trahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itacon-
säure, Citraconsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Diole, wie Ethylen-
glykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandioliso-
mere, Hexandiol, Neopentylglykol, Triole, wie Trimethylolpropan, und
Glyzerin, sowie Pentaerythrit, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, OH--
20 polyfunktionelle Polymere, wie hydroxylgruppenmodifizierte Polybutadiene
oder hydroxylgruppentragende Polyurethanpräpolymere und Epoxydharze,
polyfunktionelle Naturstoffe oder deren Folgeprodukte wie Leinölfettsäure,
Dimer- und Polymerleinölfettsäure, Rizinusöl und/oder Rizinusölfettsäure. Von
Bedeutung sind auch alkoxylierte OH-funktionelle Stoffe, z.B. die Ethoxy-
25 lierungs- und Propoxylierungsprodukte der oben genannten Polyole.

Auch die Einführung von Amid- und Imidstrukturen ist gemäß DE-A-15 70
273 und DE-A-17 20 323 bekannter Stand der Technik. Solche Polyesteram-
ide oder Polyesterimide können besondere Anforderungen z.B. bezüglich
30 der Wärmebeständigkeit, häufig besser erfüllen als reine Polyesterbindemittel.

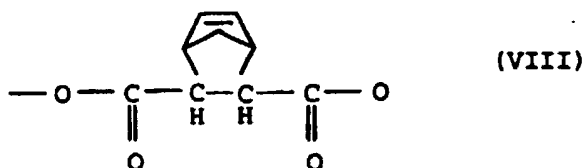
Die Einführung der Strukturen der Formeln (I) und (II) kann bevorzugt über Mitverwendung von Ester nach den Formeln (V) und (VI) bei der Polykondensation erfolgen.

- 5 Oligo-DCPD-Gemische erhält man auf bekannte Weise durch Polycycloaddition von Cyclopentadien unter Druck bei Temperaturen zwischen 170 und 300°C. Diese können destillativ aufgearbeitet werden, bevorzugt werden sie aber direkt mit z.B. Maleinsäureanhydrid und Wasser zu Stoffen der Formeln (V) und (VI) umgesetzt.

10

Weiter ist es möglich, Bindemittel mit einem Überschuß von Säure herzustellen und an den freien Carboxylgruppen dann mit DCPD umzusetzen. Für einen hohen Umsatz ist dabei die Verwendung von Katalysatoren z.B. Bortrifluoridetherat notwendig. Bei höheren Temperaturen und Druck werden
 15 dabei auch Oligo-DCPD-Strukturen gebildet. Enthalten die Polyester bei dieser Umsetzung Doppelbindungen in der Polymerkette, z.B. als Maleinsäure- oder Fumarsäureester, so werden durch Pfropfung mit Cyclopentadien Endomethylenetetrahydrophthalsäurestrukturen der Formel (VIII) erzeugt.

20



25

Der Aufbau der Bindemittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung, mit speziellen Anforderungen z.B. an Härte, Elastizität, Viskosität, Erweichungspunkt erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Regeln. So ist es z.B. dem Fachmann bekannt, die Elastizität ausgehärteter Polyesterharze durch die
 30 Kettenlänge der Polyole oder Polycarbonsäuren zu variieren, z.B. sind

Polyesterharze, die mit Hexandiol oder Adipinsäure aufgebaut sind, flexibler als solche auf Basis Phthalsäure und Ethylenglykol. Weiter ist die Steuerung der Eigenschaften über die Mitverwendung von polyfunktionellen Stoffen, die Verzweigungen in den Polyester-molekülen erzeugen, wie Trimellithsäure oder
5 Trimethylolpropan, dem Fachmann bekannt.

Da die Gruppen der Formeln (I) und (II) im wesentlichen die Reaktivität bestimmen und in der Regel terminale Gruppen sind, wird die Reaktivität beim Aufbau hochmolekularer Polyester immer geringer. Eine Erhöhung der
10 Reaktivität durch Einbau weiterer Gruppen der Formeln (I) und (II) ist möglich, z.B. durch Mitverwendung polyfunktioneller OH-Verbindungen und Veresterung mit Stoffen der Formeln (V) und (VI), führt aber häufig zu Produkten mit ungeeignet hoher Viskosität. Ein besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist daher die Mitverwendung von
15 "DCPD-polyfunktionellen Verbindungen". Diese Stoffe tragen mehrfach die reaktiven Gruppen der Formeln (I) und/oder (II) oder enthalten diese Gruppen in hoher molarer Konzentration, z.B. im Falle von Monoestern niedriger Alkohole oder Diole. Sie sind somit hochreaktive Vernetzer, die in vielen Fällen allein zur Beschichtung verwendet werden können, die aber bevorzugt
20 anteilig in üblichen linearen oder niedrigverzweigten Polyesterharzen enthalten sind. Weiter sind viele dieser Stoffe niedrigviskose Flüssigkeiten mit sehr hohem Siedepunkt, mit denen auch die Viskositätsbereiche eingestellt werden können, ohne daß dadurch bei Verarbeitung und Härtung höhere Emissionen generiert werden.

25

So ist es möglich, Polyester mit relativ hoher Schmelzviskosität und hohem Erweichungspunkt für die vorliegende Erfindung zu verwenden und die gewünschte niedrige Verarbeitungviskosität durch Zugabe dieser Stoffe einzustellen. Diese Stoffe stellen also speziell auf die erfindungsgemäßen
30 Systeme abgestimmte Reaktivverdünner dar, ohne die Nachteile der bekannt-

ten acrylisch oder vinylisch ungesättigten monomeren Reaktivverdünner wie Styrol oder monomere Acrylate.

Derartige Stoffe leiten sich ab von monofunktionellen Alkoholen oder poly-
5 funktionellen Hydroxyverbindungen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen pro Molekül, die ganz oder zum Teil mit Monocarbonsäuren der Formeln (V) und (VI) verestert sind, aber auch teilweise mit anderen Stoffen verestert oder verethert sein können. Als Stoffe dieser Art seien beispielhaft genannt die Ester von Stoffen der Formeln (V) und (VI) mit Mono- und Polyalkoho-
10 len wie Butanol, Hexanol, Butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykolmonoalkylether, Polypropylenglykolmonoalkylether, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder noch höher funktioneller Hydroxyverbindungen. Weiter sind hierfür von Bedeutung hydroxylgruppenhaltige natürliche Öle wie z.B. Rizinusöl.

15 Von besonderer Bedeutung sind auch die Ester der Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte solcher höher funktionellen Hydroxyverbindungen sowie Polyester- und Polyetherpolyole vom Typ Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd, Polytetrahydrofuran und Polycaprolacton; diese Ester sind überwiegend niedrigviskose Flüssigkeiten. Von Bedeutung sind außerdem die
20 Ester von Polyurethanpolyolen.

Durch die Art der Alkoxylierungsmittel und den Grad der Alkoxylierung lassen sich auch Eigenschaften der gehärteten Filme, wie Härte, Abriebfestigkeit, Elastizität, Haftung, Gleitfähigkeit u.a. steuern. Solche Polyole
25 können auch nur zum Teil mit Stoffen der Formeln (V) und (VI) verestert sein, wobei die restlichen Hydroxylgruppen entweder frei bleiben oder mit anderen Stoffen verestert oder verethert sein oder mit anderen, mit Hydroxylgruppen reaktiven Stoffen umgesetzt sein können. Hierfür kommen z.B. Isocyanate oder Epoxyde in Frage. Ein wichtiger Vorteil der vorliegen-
30 den Erfindung ist die Einstellung der temperaturabhängigen Viskosität der

Beschichtungsmittel bei der Verarbeitung durch die Verwendung dieser Stoffe. Dadurch und durch die spezielle Reaktivität der DCPD-Strukturen der Polyester wird es möglich, reaktionsfertig katalysierte Bindemittel bereitzustellen, die ohne Verwendung der bekannten monomeren Reaktivverdünner wie Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol, Allylester und (Meth-)Acrylester
5 entweder schon bei Raumtemperatur flüssig verarbeitet werden können, oder durch Erwärmen auf die der jeweiligen Verwendung angepaßte Viskosität einstellbar sind.

10 Stoffmischungen, die dieser Anforderung genügen, sind bei Raumtemperatur flüssig oder feste Harze mit Erweichungsbereichen nach DIN 53180 von unter 130°C, bevorzugt unter 90°C, besonders bevorzugt unter 40°C, bei einer Viskosität von unter 100.000 mPas bei 100°C, bevorzugt unter 30.000 mPas bei 75°C, besonders bevorzugt unter 5.000 mPas bei 50°C und unter
15 10.000 mPas bei 25°C, dabei sind sie mindestens 24 Stunden viskositätsstabil, bei einer Temperatur, bei der sie eine Viskosität von maximal 10.000 mPas, bevorzugt maximal 2.000 mPas aufweisen.

Bevorzugt werden diese die Reaktivität und Viskosität regelnden Stoffe
20 getrennt hergestellt und dann mit den erfindungsgemäßen Polyestern gemischt und gegebenenfalls mit Katalysatoren, farbgebenden Stoffen, Pigmenten, Füllstoffen und anderen Hilfsstoffen zu gebrauchsfertigen, lagerstabilen Beschichtungsmitteln konfektioniert. Es ist aber in vielen Fällen auch möglich, durch entsprechende Einstellung der stöchiometrischen Verhältnisse
25 solche, die Reaktivität und Viskosität regelnde Stoffe bei der Polyesterherstellung in situ herzustellen.

Weiter ist es technisch möglich, in untergeordneten Mengen die bekannten ethylenisch ungesättigten Reaktivverdünner, z.B. Styrol, mit einzusetzen. So
30 können z.B. styrolarme Beschichtungsmittel unter Erhalt der sonstigen guten

Eigenschaften der erfindungsgemäßen Stoffe formuliert werden, um z.B. gesetzliche Grenzwerte der Styrolkonzentrationen oder -emissionen zu unterschreiten.

- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel sind bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen lufttrocknend. Sie können durch Einbrennen gehärtet werden. Diese thermische Härtung kann durch Zusatz von Stoffen, die beim Erhitzen Radikale bilden, beschleunigt oder bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Bekannte Radikalbildner sind z.B. Peroxyde,
- 10 Azoverbindungen, Azide und C-C-labile Stoffe. Eine erhebliche Beschleunigung der Härtung bzw. Absenkung der Härtungstemperatur ist mit Metallcointiatoren wie z.B. Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nicke-, Titan- oder Bleiverbindungen möglich.
- 15 Weiter weisen die erfindungsgemäßen Bindemittel in Gegenwart von UV-Initiatoren vom Typ der α -Spalter (Norrish-Typ1) oder der H-Donor/Akzeptor-Systeme (Norrish-Typ2) eine hohe UV-Empfindlichkeit auf. Eine bevorzugte Art der Einführung von H-Akzeptor-Gruppen ist die Mitverwendung von einkondensierbaren Phenonverbindungen, wie z.B. Hydroxy- oder Bis-
- 20 hydroxy-Benzophenon oder Benzophenontetracarbonsäure bei der Polykondensation der Polyesterharze.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel finden Einsatz bei der Herstellung von pigmentierten oder unpigmentierten Lacken und anderen

25 Beschichtungen. Dabei können die in der Lacktechnik üblichen Techniken und Stoffe verwendet werden. Bekannt ist die Verwendung von Farbstoffen, Farbpigmenten, mineralischen und nichtmineralischen Füllstoffen, Netz- und Dispergierhilfsmitteln, Haftvermittlern, Verlaufshilfsmittel u.a.m.

Die aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Beschichtungsstoffe können auf die unterschiedlichsten flächigen als auch strukturierten Substrate appliziert werden, wie vorbehandelte und nicht vorbehandelte Bleche, Profile oder Formkörper aus Metallen, sowie auf Substrate aus Glas, Keramik, Holz, Holzspanerzeugnissen, Kunststoffen, Fasersubstraten aus natürlichen organischen und anorganischen Fasern, aus synthetischen organischen und anorganischen Fasern u.v.m. Dabei kommt der besondere technische Fortschritt der Härbarkeit nach verschiedenen Methoden zum Tragen, der es erlaubt, die dem jeweiligen Substrat und Fertigungsprozeß optimal angepaßte Härte-
10 Härte-technik zu verwenden.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

15 Beispiel 1

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler wurden

1.586,52 g Dicyclopentadien (12,0 Mol) und
20 1.176,72 g Maleinsäureanhydrid (12,0 Mol)

eingewogen.

Die Mischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde 226,00 g Wasser (12,0 Mol + 10 g) zugegeben. Bei 125°C wurde eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildete sich eine Monocarbonsäure der Formel (V).

Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt. Dann wurden

715,00 g 1,6-Hexandiol (6,05 Mol)
4,00 g Dibutylzinndilaurat (DBTL) und
0,50 g Hydrochinon

5 zugegeben. Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde rasch auf 120°C aufgeheizt und dann innerhalb von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht und das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es wurde ein weiches Harz erhalten mit einer Säurezahl von 24 und Visko-
10 sitäten von 4.650 mPas bei 50°C, 1.460 mPas bei 75°C und 260 mPas bei 100°C.

Beispiel 2

15 In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler wurden

661,10 g Dicyclopentadien (5,0 Mol) und
490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol)

20 eingewogen.

Die Mischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde 95,00 g Wasser ((5,0 Mol + 5 g) zugegeben. Bei 125°C wurde eine Stunde nachreagieren
25 lassen. Es bildete sich eine Monocarbonsäure der Formel (V).

Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt, Dann wurden

245,15 g Maleinsäureanhydrid (2,5 Mol)
30 234,20 g Neopentylglykol (2,25 Mol)

413,20 g 1,6-Hexandiol (3,5 Mol)
4,00 g Dibutylzinndilaurat (DBTL) und
0,50 g Hydrochinon

5 zugegeben. Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde dann rasch auf
120°C aufgeheizt. Innerhalb von 3 Stunden wurde die Temperatur allmählich
auf 190°C erhöht und das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.
Nach weiteren 2 Stunden wurde die Kondensation abgebrochen um ein
relativ niedrigviskoses Harz mit freien Carboxyl- und Hydroxylgruppen zu
10 erhalten. Es resultierte ein flüssiges Harz mit einer Säurezahl von 53 und
einer Viskosität von 6.345 mPas bei 25°C.

Beispiel 3

15 In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler wurden

661,10 g Dicyclopentadien (5,0 Mol) und
490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol)

20 eingewogen.

Die Mischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt
und dann über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde 95,00 g Wasser
(5,0 Mol + 5 g) zugegeben. Bei 125°C wurde anschließend eine Stunde
25 nachreagieren lassen. Es bildete sich eine Monocarbonsäure der Formel (V).

Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt. Dann wurden

532,20 g TP 30 (6 Mol-Äquivalent-OH)

(TP 30 ist ein Ethoxylierungsprodukt aus einem Mol Trimethylolpropan und ca. 3 Mol Ethylenoxyd mit einem OH-Äquivalent von 88,7)
3,00 g Dibutylzinndilaurat (DBTL) und
0,30g Hydrochinon

5

zugegeben.

Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde durch langsames Aufheizen auf 190°C bis zu einer Säurezahl von 8 verestert. Es wurde ein bei Raumtemperatur hochviskoses Harz erhalten. Die temperaturabhängigen Viskositäten
10 betrugen bei 50°C 1.650 mPas und bei 100°C 380 mPas.

Beispiel 4

15 In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler wurden

1.322,10 g Dicyclopentadien (10,0 Mol) und
980,60 g Maleinsäureanhydrid (10,0 Mol)

20 eingewogen. Unter leichtem Stickstoffstrom wurde auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde 190,00 g Wasser (10,0 Mol + 10 g) zugegeben. Bei 125°C wurde eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildete sich eine Monocarbonsäure der Formel (V).

25 Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt. Dann wurden

963,60 g n-Butanol (13 Mol)
0,30 g Hydrochinon und
8,00 g p-Toluolsulfonsäure

30

zugegeben.

Der Rückflußkühler wurde durch einen Wasserauskreiser ersetzt. Unter Stickstoff wurde der Kolbeninhalt zum Sieden gebracht und Wasser ausge-
5 kreist, dabei stieg die Siedetemperatur stetig an. Ab 170°C Innentemperatur im Kolben wurde der Wasserauskreiser auf Destillation umgestellt und die Temperatur innerhalb von 2 Stunden auf 190°C gesteigert. Dabei destilliert das überschüssige Butanol ab. Nach dem Abkühlen wurde eine niedrigviskose Flüssigkeit erhalten mit einer Säurezahl von 18,1 und einer Viskosität von
10 252 mPas bei 25°C.

Lacktechnische Prüfung erfindungsgemäßer Überzüge

a) Coilcoat-Lack

15

275 Teile Harz nach Beispiel 1

100 Teile Harz nach Beispiel 2

125 Teile Verbindung nach Beispiel 4

145 Teile Rutilpigment Kronos® 2300 und

20 5 Teile Farbruß

wurden auf 40°C erwärmt, unter einem Labordissolver homogenisiert und dann auf einer Lackdreiwalze dispergiert. Es wurde ein Lack mit einer Viskosität von 3.250 mPas bei 25°C erhalten. Der Lack wurde mit einer
25 Rakel von 60 µ Spalthöhe auf entfettete Stahlbleche von 0,5 mm Dicke aufgerakelt und 5 Minuten bei 180°C im Umluftofen eingebrannt, wobei ein Gewichtsverlust von 2,4% auftrat. Es resultierte eine hellgraue, harte, kratz- feste Lackschicht, die biegefest ist und nach zehnmaligem Reiben mit einem acetonefeuchten Wattebausch keinen Angriff zeigt.

30

b) Platinenbeschichtung

275 Teile Harz nach Beispiel 2

100 Teile Harz nach Beispiel 3

5 125 Teil Verbindung nach Beispiel 4

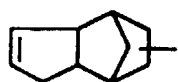
15 Teile tert.-Butylperbenzoat und

15 Teile Benzophenon

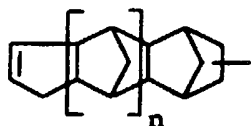
wurden unter leichtem Erwärmen gemischt und mit einem Pinsel auf die
10 Lötkontaktseite einer mit elektrischen Elementen bestückten Leiterplatte
aufgetragen. Die Platte wurde bei 80°C für 10 Minuten im Umluftofen
erwärmt, dabei gelierte das Harz, blieb aber an der Oberfläche noch kleb-
rig. Die noch warme Platte wurde sofort mit einer Energie von 45 mW/cm²
mit einer breitbandigen UV-Lampe 60 Sekunden lang bestrahlt. Dabei härtete
15 das Harz zu einem klaren, kratzfesten Überzug aus, der unter einem ace-
tonfeuchten Wattebausch nach 15 Minuten keine Quellung zeigte. Die Über-
deckung der Lötstellen mit Harz ist sehr gut. Die Verluste aus Emissionen
bei der Härtung betragen 1,79 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verwendung von monomerenfreien, gesättigten und ungesättigten Polyesterharzen oder Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Polyesterharzen, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) aufweisen,



(I)

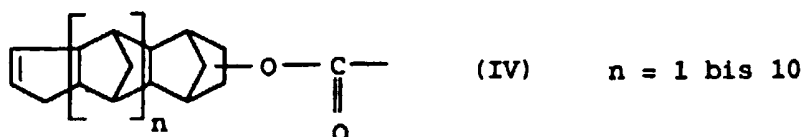
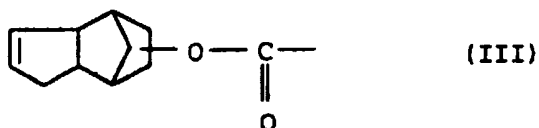


(II)

n = 1 bis 10

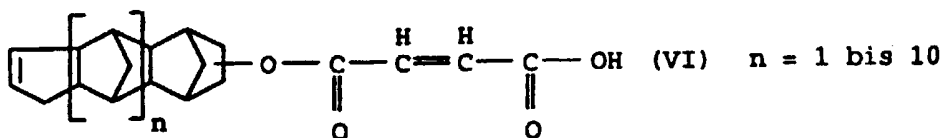
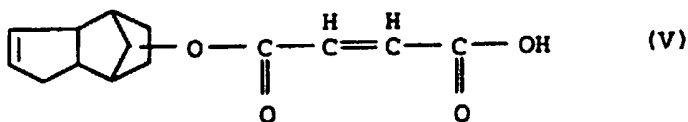
als emissionsarme Bindemittel für Überzüge.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der Formeln (I) und/oder (II) in Form von Estern des Dihydrodicyclopentadienols mit monomeren oder polymeren Carbonsäuren enthaltend Gruppierungen der Formel (III) und/oder in Form von Estern des Oligodihydrodicyclopentadienols mit monomeren oder polymeren Carbonsäuren enthaltend Gruppierungen der Formel (IV)



eingebaut sind.

- 10 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel monomerenfreie ungesättigte Polyesterharze sind, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) aufweisen.
- 15 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ungesättigte Polyester mit Struktureinheiten der Formeln (I) und/oder (II) mitverwendet werden, wenn gesättigte Polyesterharze eingesetzt werden.
- 20 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der Formeln (I) und/oder (II) durch Mitverwendung von Verbindungen der Formeln (V) und/oder (VI)



eingeführt wurden.

- 5 6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester unter Mitverwendung von Alkoholen und Polyolen, die ethoxyliert oder propoxyliert sind, von ein- oder mehrwertigen Alkoholen vom Typ der Polyesterpolyole oder von ein- oder mehrwertigen Alkoholen vom Typ der Polyetherpolyole, Polycaprolacton oder Polytetrahydrofuran aufgebaut wurden.
- 10 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß beim Aufbau der Polyesterharze ethylenisch ungesättigte Bausteine mitverwendet wurden.
- 15 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie chemisch gebundene Photoinitiatoren enthalten, die Xanthon-, Thioxanthon- und/oder Phenonstrukturen aufweisen, oder als chemisch gebundener Photoinitiator Hydroxybenzophenon oder Benzophenontetracarbonsäure in die Polyester einkondensiert sind.
- 20 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzüge durch Einbrennen bei Temperaturen zwischen 80 und 300°C gehärtet werden.
- 25 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel mit Peroxyden mit oder ohne reaktionsbeschleunigende Coinitiatoren bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur gehärtet werden, gegebenenfalls bis zu einem teilgehärteten B-Zustand, um später voll ausgehärtet werden zu können, oder die Binde-
- 30

mittel mit aktinischer Strahlung gehärtet werden, wobei die erforderlichen Photoinitiatoren entweder chemisch gebunden im Bindemittel enthalten sind oder dem Bindemittel zugesetzt wurden oder sowohl chemisch gebundene als auch zugesetzte Photoinitiatoren verwendet werden und gegebenenfalls eine Härtung mit aktinischer Strahlung mit einer Härtung mit Peroxyden oder C-C-labilen Stoffen oder einer rein thermischen Härtung kombiniert wird.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel Veresterungsprodukte der Formeln (V) und (VI) mit monofunktionellen Alkoholen und/oder polyfunktionellen Alkoholen und/oder deren Alkoxylierungsprodukten und/oder Polyetherpolyolen und/oder Polyesterpolyolen und/oder der Stoffe der Formeln (V) und (VI) mit monofunktionellen imidgruppenhaltigen Alkoholen oder Säuren und/oder polyfunktionellen imidgruppenhaltigen Alkoholen oder Säuren und/oder imidgruppenhaltigen Hydroxysäuren enthalten.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel bei Raumtemperatur flüssig sind oder Erweichungsbereiche nach DIN 53180 von unter 130°C aufweisen, bei einer Viskosität von unter 100.000 mPas bei 100°C und dabei mindestens 24 Stunden viskositätsstabil sind, bei einer Temperatur bei der sie eine Viskosität von maximal 10.000 mPas aufweisen, oder die Bindemittel zur Erniedrigung der Viskosität bei der Applikation erwärmt werden, oder im Falle von Feststoffen aufgeschmolzen werden, oder die Bindemittel, gegebenenfalls in untergeordneten Mengen, zusätzlich bekannte ungesättigte Reaktivverdünner enthalten.

13. Verwendungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Bindemittel für pigmentierte, unpigmentierte, gefärbte oder ungefärbte Lacke und Beschichtungen auf Metallen und Nichtmetallen unter Mitverwendung allgemein üblicher Hilfsstoffe aus der Gruppe der Haftvermittler, Katalysatoren, Glanz- und/oder Verlaufsverbesserer.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PLI/EP 96/05861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D167/06 C08G63/553

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 801 629 A (STAVINOHA ET AL.) 31 January 1989 see column 1, line 34 - line 45; claims 1-17	1
A	EP 0 275 034 A (BASF) 20 July 1988 see claims 1,2	1
A	EP 0 186 165 A (KANEKAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2 July 1986 see claims 1-19	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 1997

Date of mailing of the international search report

09.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05861

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4801629 A	31-01-89	US 4927878 A	22-05-90
EP 275034 A	20-07-88	DE 3701009 A	28-07-88
		DE 3871532 A	09-07-92
		JP 63182370 A	27-07-88
EP 186165 A	02-07-86	JP 61148265 A	05-07-86
		DE 3585728 A	30-04-92
		US 4710420 A	01-12-87
		JP 6035534 B	11-05-94
		JP 61275347 A	05-12-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05861

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D167/06 C08G63/553

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 801 629 A (STAVINOH A ET AL.) 31. Januar 1989 siehe Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 45; Ansprüche 1-17	1
A	EP 0 275 034 A (BASF) 20. Juli 1988 siehe Ansprüche 1,2	1
A	EP 0 186 165 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2. Juli 1986 siehe Ansprüche 1-19	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09. 04. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05861

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4801629 A	31-01-89	US 4927878 A	22-05-90

EP 275034 A	20-07-88	DE 3701009 A	28-07-88
		DE 3871532 A	09-07-92
		JP 63182370 A	27-07-88

EP 186165 A	02-07-86	JP 61148265 A	05-07-86
		DE 3585728 A	30-04-92
		US 4710420 A	01-12-87
		JP 6035534 B	11-05-94
		JP 61275347 A	05-12-86
